

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-269124
(43)Date of publication of application : 02.11.1990

(51)Int.Cl.

C08G 73/06
C07D241/42
C08F299/00
C08J 5/04

(21)Application number : 02-028505

(71)Applicant : AGENCY OF IND SCIENCE &
TECHNOL

(22)Date of filing : 09.02.1990

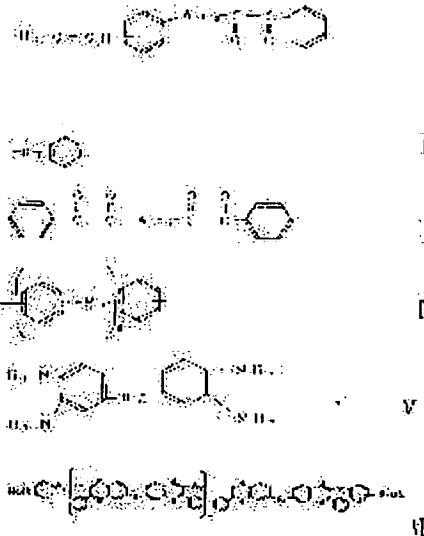
(72)Inventor : TOBUKURO KUNIAKI
ODAGIRI NOBUYUKI

(54) POLYPHENYLQUINOXALINE RESIN PREPOLYMER

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the title prepolymer useful as fiber-reinforcing composite material for aerospace devices, having excellent moldability and further oxidation resistance without damaging improved heat resistance and water resistance, containing vinyl groups at both ends.

CONSTITUTION: For example, (A) a vinyl group-containing glyoxalyl compound shown by formula I [Ar₂ is only bond valence or group shown by formula II (R₂ is CH₂, O, CO, SO₂ or S)], (B) a tetraamine shown by formula III [Ar₁ are group shown by formula IV (n is 0-3; R₁ is as shown for R₂)] and (C) a bisphenylglyoxalyl compound shown by formula V are subjected to polycondensation in m-cresol to give the aimed prepolymer shown by formula VI.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's

⑪ 公開特許公報 (A)

平2-269124

⑫ Int. Cl.⁵

C 08 G 73/06
 C 07 D 241/42
 C 08 F 299/00
 C 08 J 5/04

識別記号

NTM

府内整理番号

8830-4J
 6529-4C
 7445-4J
 6845-4F

⑬ 公開 平成2年(1990)11月2日

MRM

審査請求 有 発明の数 1 (全3頁)

⑭ 発明の名称 ポリフェニルキノキサリン樹脂プレポリマ

⑮ 特願 平2-28505

⑯ 出願 昭59(1984)3月30日

⑰ 特願 昭59-61074の分割

⑱ 発明者 戸袋 邦朗 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

⑲ 発明者 小田切 信之 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

⑳ 出願人 工業技術院長 東京都千代田区霞が関1丁目3番1号

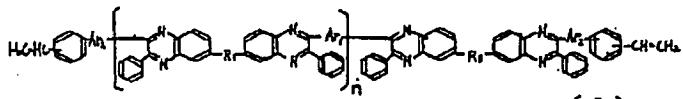
明細書

1. 発明の名称

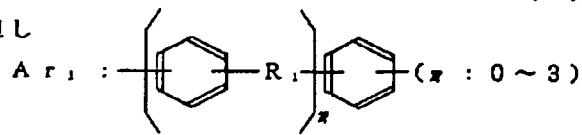
ポリフェニルキノキサリン樹脂プレポリマ

2. 特許請求の範囲

(1) 一般式(I)で表わされる、両末端にビニル基を含有することを特徴とするビニル末端ポリフェニルキノキサリン樹脂プレポリマ。



但し

 $R_1 : \text{CH}_2, \text{O}, \text{CO}, \text{SO}_2, \text{S}$

Ar_2 : 結合手のみか又は、 $-R_2-\text{C}_6\text{H}_3-$
 $(R_2 : \text{CH}_2, \text{O}, \text{CO}, \text{SO}_2, \text{S})$

3. 発明の詳細な説明

(技術分野)

本発明は耐熱性の優れた易成形性ポリフェニル

キノキサリン樹脂に関する。さらに詳しくは、ポリフェニルキノキサリンプレポリマの両末端のビニル基によって付加重合する熱硬化型ポリフェニルキノキサリン樹脂に関する。

(従来技術)

近年の航空宇宙機器や電子産業の急速な進歩に伴って、耐熱性高分子の需要は急速に伸びている。特に電子産業における回路基板や航空宇宙機器における炭素繊維複合材料などに代表される繊維強化複合材料の伸展が著しい。そのため、耐熱性高分子は繊維強化複合材料用のマトリックス樹脂として、ますます重要性を高めてきた。そこで耐熱性の優れた、かつ成形性の良い耐熱性高分子の開発が強く要望されている。

ところで繊維強化複合材料用高耐熱性のマトリックス樹脂としてはポリイミド樹脂が広く使われている。そのためポリイミド樹脂に関しては成形性の改良や耐熱性の向上に関して幾多の改良がなされている。しかし、ポリイミド樹脂は吸水性が大きいことや、高温下での耐酸化性が十分でない

などの問題点を有している。そのためポリイミド以外の各種の耐熱性高分子を繊維強化複合材料用のマトリックス樹脂として使用する試みがなされている。しかし、一般に耐熱性高分子は強化繊維に樹脂が含浸しにくい、成形に高温、高圧が必要などといった主として難成形性に起因して実用されるに至っていないのが現状である。

一方、ポリフェニルキノキサリン樹脂は U S P 3, 661, 850 などで古くから知られている耐熱、耐水性の優れた耐熱性高分子である。そのため炭素繊維強化複合材料用のマトリックス樹脂として研究されている（例えば、T. T. Serrini et al., J. Appl. Polym. Sci., 17, 3235 (1973) など）。しかし、ポリフェニルキノキサリン樹脂も繊維への含浸性が悪いことや、樹脂の流動性が悪いため成形性が悪く、十分満足できる高性能の複合材料が得られないという欠点を有している。そのため、ポリフェニルキノキサリン樹脂の成形性を改善する試みがなされている。これらの試みはいずれもポリフェニルキ

ノキサリン樹脂プレポリマの両末端に付加重合性の官能基を導入して、付加重合型ポリフェニルキノキサリン樹脂に改質したもので、アリシリック基を導入したもの (U S P 3, 748, 307)、アセチレン基を導入したもの (U S P 3, 975, 444) ニトリル基を導入したもの (SAMPE, Vol. 8, P 114, 1976) などが知られている。しかし、これらの樹脂はいずれも成形に 300°C 以上の高温が必要なため、成形温度の低下が重要な課題となっている。

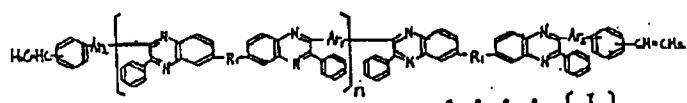
(本発明の目的)

そこで本発明者らは、耐酸化性や耐水性の優れた耐熱性高分子として知られているポリフェニルキノキサリン樹脂の成形性の改善に関して観察研究した結果、本発明に到達した。

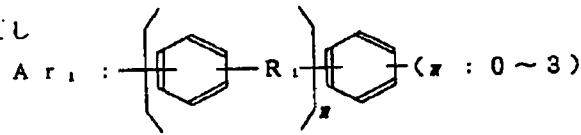
(本発明の構成)

すなわち、本発明者らはポリフェニルキノキサリン樹脂プレポリマの両末端に付加重合性のビニル基を導入した、下記の一般式で表わされるビニル末端ポリフェニルキノキサリン樹脂プレポリマ

によって、ポリフェニルキノキサリン樹脂の優れた耐熱、耐水性を損うことなく、成形性の改善に成功したのである。



但し



$x : 1 \sim 10$

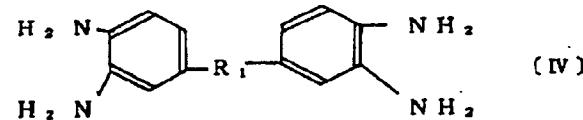
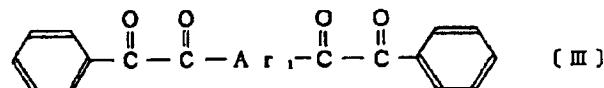
$R_1 : \text{CH}_2, \text{O}, \text{CO}, \text{SO}_2, \text{S}$

$Ar_2 : \text{結合手のみか又は} -R_2-\text{C}_6\text{H}_4-$
($R_2 : \text{CH}_2, \text{O}, \text{CO}, \text{SO}_2, \text{S}$)

ポリフェニルキノキサリンオリゴマの両末端にビニル基を導入するためには、一般式 (II) で表わされるビニル基含有グリオキサリル化合物が有用である。



ポリフェニルキノキサリン樹脂は、テトラアミンとグリオキサリル化合物から縮合重合によって得られるポリマーである。それ故、本発明による熱硬化型ポリフェニルキノキサリン樹脂は原料モノマーとして一般式 (III) で表わされるテトラアミンと一般式 (IV) で表わされるビスフェニルグリオキサリル化合物と一般式 (II) で表わされるビ



但し



$R_1 : \text{CH}_2, \text{O}, \text{CO}, \text{SO}_2, \text{S}$

ニル基含有化合物とから合成することができる。本発明による熱硬化型ポリフェニルキノキサリ

などの問題点を有している。そのためポリイミド以外の各種の耐熱性高分子を繊維強化複合材料用のマトリックス樹脂として使用する試みがなされている。しかし、一般に耐熱性高分子は強化繊維に樹脂が含浸しにくい、成形に高温、高圧が必要などといった主として難成形性に起因して実用されるに至っていないのが現状である。

一方、ポリフェニルキノキサリン樹脂は U S P 3, 661, 850 などで古くから知られている耐熱、耐水性の優れた耐熱性高分子である。そのため炭素繊維強化複合材料用のマトリックス樹脂として研究されている（例えば、T. T. Serrini et al., J. Appl. Polym. Sci., 17, 3235 (1973) など）。しかし、ポリフェニルキノキサリン樹脂も繊維への含浸性が悪いことや、樹脂の流動性が悪いため成形性が悪く、十分満足できる高性能の複合材料が得られないという欠点を有している。そのため、ポリフェニルキノキサリン樹脂の成形性を改善する試みがなされている。これらの試みはいずれもポリフェニルキ

ノキサリン樹脂プレポリマの両末端に付加重合性の官能基を導入して、付加重合型ポリフェニルキノキサリン樹脂に改質したもので、アリシリック基を導入したもの (U S P 3, 748, 307)、アセチレン基を導入したもの (U S P 3, 975, 444) ニトリル基を導入したもの (SAMPE, Vol. 8, P 114, 1976) などが知られている。しかし、これらの樹脂はいずれも成形に 300°C 以上の高温が必要なため、成形温度の低下が重要な課題となっている。

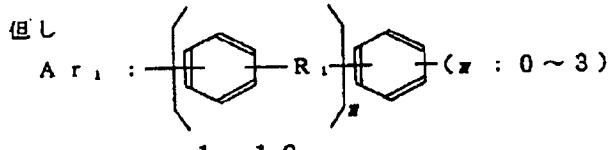
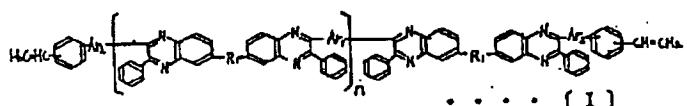
(本発明の目的)

そこで本発明者らは、耐酸化性や耐水性の優れた耐熱性高分子として知られているポリフェニルキノキサリン樹脂の成形性の改善に関して鋭意研究した結果、本発明に到達した。

(本発明の構成)

すなわち、本発明者らはポリフェニルキノキサリン樹脂プレポリマの両末端に付加重合性のビニル基を導入した、下記の一般式で表わされるビニル末端ポリフェニルキノキサリン樹脂プレポリマ

によって、ポリフェニルキノキサリン樹脂の優れた耐熱、耐水性を損うことなく、成形性の改善に成功したのである。



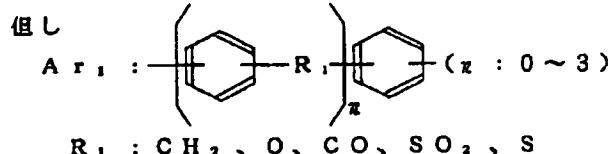
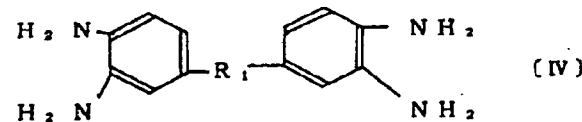
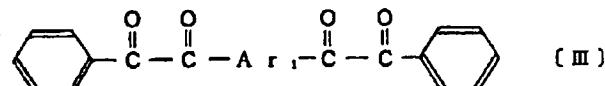
$R_1 : \text{CH}_2, \text{O}, \text{CO}, \text{SO}_2, \text{S}$

$Ar_2 : \text{結合手のみか又は} -R_2-\text{C}_6\text{H}_4-$
($R_2 : \text{CH}_2, \text{O}, \text{CO}, \text{SO}_2, \text{S}$)

ポリフェニルキノキサリンオリゴマの両末端にビニル基を導入するためには、一般式 (II) で表わされるビニル基含有グリオキサリル化合物が有用である。



ポリフェニルキノキサリン樹脂は、テトラアミンとグリオキサリル化合物から縮合重合によって得られるポリマーである。それ故、本発明による熟硬化型ポリフェニルキノキサリン樹脂は原料モノマとして一般式 (III) で表わされるテトラアミンと一般式 (IV) で表わされるビスフェニルグリオキサリル化合物と一般式 (II) で表わされるビ



ニル基含有化合物とから合成することができる。本発明による熟硬化型ポリフェニルキノキサリ